

**Requested document:** [JP8253322 click here to view the pdf document](#)

## PRODUCTION OF TITANIUM OXIDE THIN MEMBRANE

Patent Number: JP8253322  
Publication date: 1996-10-01  
Inventor(s): KOINUMA HIDEOMI  
Applicant(s): RES DEV CORP OF JAPAN  
Requested Patent: ☐ [JP8253322](#)  
Application Number: JP19950079894 19950310  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C01G23/07; B01J19/08; C23C16/40; C23C16/50; H01L21/31; H01L21/316  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To rapidly synthesize a titanium oxide thin membrane by using a low temperature plasma.

**CONSTITUTION:** This titanium oxide thin membrane is accumulated on a substrate by supplying a titanium compound expressed by the general formula  $Ti(OR)_4$  (R is a lower alkyl group) in a gaseous state to an atmospheric pressure glow discharge beam plasma generated by using an inert gas as a main gas. Hydrogen gas may be supplied simultaneously with the titanium compound. The high quality titanium oxide thin membrane is synthesized without exerting an adverse effect to the substrate, since it is possible to perform the synthesis at a low temperature by this method.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-253322

(43)公開日 平成8年(1996)10月1日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 23/07			C 0 1 G 23/07	
B 0 1 J 19/08			B 0 1 J 19/08	G
C 2 3 C 16/40			C 2 3 C 16/40	
16/50			16/50	
H 0 1 L 21/31			H 0 1 L 21/31	C
審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-79894

(22)出願日 平成7年(1995)3月10日

特許法第30条第1項適用申請有り 1994年9月19日、  
 (社)応用物理学会発行の「1994年(平成6年)秋季第  
 55回応用物理学会学術講演会予稿集第0分冊」に発表

(71)出願人 390014535

新技術事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72)発明者 鯉沼 秀臣

東京都杉並区荻窪3-47-8

(74)代理人 弁理士 小倉 亘

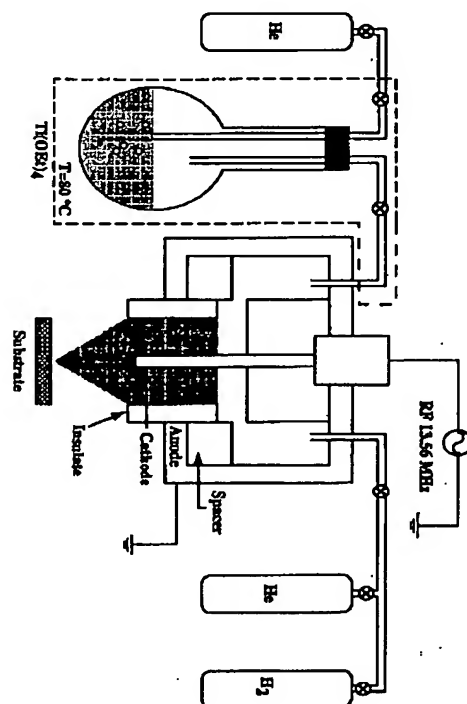
(54)【発明の名称】 酸化チタン薄膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】 低温プラズマを使用して酸化チタン薄膜を高速合成する。

【構成】 不活性ガスをメインガスとして発生させた大気圧グロー放電ビームプラズマに一般式  $Ti(OR)_4$  (Rは低級アルキル基を示す) で示されるチタン化合物をガス状で供給して、基体上に酸化チタン薄膜を堆積する。チタン化合物と共に水素ガスを同時に供給しても良い。

【効果】 低温で合成ができるため、基板に悪影響を与えることなく、高品質の酸化チタン薄膜が合成される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 不活性ガスをメインガスとして発生させた大気圧グロー放電ビームプラズマに下記一般式 (1)

$Ti(OR)_4 \dots (1)$

(R は低級アルキル基を示す) で示されるチタン化合物をガス状で供給して、基体上に酸化チタン薄膜を堆積することを特徴とする酸化チタン薄膜の製造方法。

【請求項 2】 上記チタン化合物と共に水素ガスを同時に供給するようにした請求項 1 記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、種々の基体上に均質かつ高品質な酸化チタン薄膜を所望な厚さに簡便にしかも大気中において短時間で堆積する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 酸化チタン薄膜は、LSI 分野においてキャパシタ、絶縁膜やパッシベーション膜として有効であるばかりでなく、種々の気体に耐摩耗性、耐衝撃性、耐食性、耐熱性を付与するのに有効であり、また装飾用途などにも用いられている。さらに最近、光殺菌効果も

見出され、医療への応用も注目されている。  
【0003】 このような酸化チタン薄膜を得る方法としては、 $TiO_2$  粉末を熔融後、成形、冷却する旧来の方法から、近年はスパッタリング法、化学気相蒸着法、ゾルゲル法などの新しい方法が開発され、目覚ましい発展を遂げている。特に薄膜を均質にかつ高純度で所望の基体上に成形する方法として後者の新しい方法は極めて優れている。

【0004】 このうち、従来のプラズマによる化学気相蒸着法は、酸化チタン薄膜を形成する方法として有効であると考えられるが、この方法は高温で行われるために基体へのダメージが大きく、基体が高耐熱性のものに限定される。これを回避するべく、低温プラズマで行う方法も知られているが、プラズマ発生装置並びに基体を真空系においてプラズマ処理を行わなければならない、大規模な装置並びに周辺機器を必要とすることに加えて、基体の連続処理が困難であるという不利がある。また、ゾルゲル法ではゲルの乾燥に時間を要し、媒体の揮発時にピンホールやクラックの発生、気孔の残留があって、精密な薄膜を得ることが困難である。

【0005】 本発明は、上記事情を改善するもので、種々の基体上に大気中で均質かつ高品質な酸化チタン薄膜を所望な厚さに簡便にしかも短時間に堆積することができる酸化チタン薄膜の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段及び作用】 本発明者らは、上記本体を達成するため鋭意検討を行った結果、ヘリウムガス、アルゴンガス等の不活性ガスをメインガスとして発生させた大気圧グロー放電ビームプラズマに下記一

## 般式 (1)

$Ti(OR)_4 \dots (1)$

(ただし、R は低級アルキル基を示す) のチタン化合物をガス状で供給し、大気圧グロー放電ビームプラズマによりこのチタン化合物から酸化チタンを生成させて基体上に酸化チタン薄膜を形成させた場合、酸化チタン薄膜が密着よく種々の基体上に堆積されると共に、この酸化チタン薄膜がピンホールやクラック等のない均質で高品質なものであることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0007】 以下、本発明につき更に詳述すると、本発明の酸化チタン薄膜製造方法は、不活性ガスをメインガスとして発生させた大気圧グロー放電ビームプラズマに下記一般式 (1)

$Ti(OR)_4 \dots (1)$

(R は低級アルキル基を示す) で示されるチタン化合物をガス状で供給して、基体上に酸化チタン薄膜を堆積するものである。

【0008】 ここで、本発明は、大気圧グロー放電ビームプラズマによりチタン化合物から酸化チタン薄膜を形成するものであるが、大気圧グロー放電ビームプラズマ装置としては鯉沼らによる特開平 4-212253 号、特開平 4-242924 号公報、Appl. Phys. Lett. 60 (7), 17, Feb., 1992 に開示された装置が採用され、たとえば後述する図 1 に示す装置を使用することができる。

【0009】 この場合、本発明においては、メインガスを該装置に通気し、高周波発振器に通電してプラズマを立て、ここに必要によりキャリアガスに同伴させたチタン化合物蒸気を供給してプラズマ炎内で反応させるものである。更に必要に応じ、反応ガスとして水素ガスを導入して行うことができる。

【0010】 高周波発振器の出力はプラズマトーチの形状やプラズマ炎の大きさ、メインガスの種類によって異なるが、直径 5 mm のプラズマ炎に対して約 50~150 W の範囲で行うことが望ましい。これより低い場合にはプラズマが発生せず、高い場合には不経済であるばかりでなく、電極の損傷を招く場合が生じる。

【0011】 本発明において、メインガスはヘリウム、アルゴンが好適に用いられる。メインガスの供給量はプラズマトーチの形状やプラズマ炎の大きさ、メインガスの種類によって異なるが、直径 5 mm のプラズマ炎に対しては通常 200~500 sccm の範囲が好ましい。低い場合にはプラズマが発生しない場合が生じる。

【0012】 一方、チタン化合物は、下記一般式 (1)

$Ti(OR)_4 \dots (1)$

で示されるものを用いる。

【0013】 ここで、R は低級アルキル基である。

【0014】 このチタン化合物は、ガス状で供給するので、室温でガス状のチタン化合物、あるいは室温で蒸気

圧をもつ液体又は固体が好ましい。この場合、容易に揮発し易い化合物がより好ましい。

【0015】このようなチタン化合物としては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタンなどが好適に用いられ、中でも蒸気圧の高いテトラエトキシチタンは最も好適に用いられる。

【0016】なお、チタン薄膜の品質を高めるためには原料チタン化合物を高純度とすることが必要であり、これらチタン化合物は一般に蒸留操作によって高純度化することができる。

【0017】チタン化合物ガスの供給量はプラズマトーチの形状やプラズマ炎の大きさ、メインガスの種類によって異なるが、直径5mmのプラズマ炎に対しては0.01~2sccmの範囲、好ましくは0.02~0.1sccmの範囲が望ましい。これより低い場合には堆積の効率が低下して生産性が劣り、高い場合には酸化チタン粒子が付着し合って堆積された粗い多孔質な膜面となってくるので好ましくない場合が生じる。

【0018】供給方法は図1に示したようにキャリアガスをバブリングさせながら、その温度におけるチタン化合物の蒸気圧分をプラズマ発生装置に送る方法が好適に採用される。この際、キャリアガスの量を調節することによりチタン化合物ガスの供給量を調節することが可能である。

【0019】このガス化されて大気圧グロー放電ビームプラズマ装置に供給され、プラズマ化されたガスは大気中の基体上に酸化チタンとして堆積する。この操作は所望の厚さまで必要な時間の処理を継続するだけでよい。

【0020】酸化チタン薄膜の堆積速度はチタン化合物ガスの供給速度に依存するが、均質かつ緻密な酸化チタン薄膜を得るためには1秒当り、20~200Å、特に50~100Åの速度で堆積させることが好ましい。

【0021】本発明においては、上記チタン化合物の供給と共に水素ガスを供給することが推奨される。この水素ガスの導入は酸化チタン薄膜をより均質なかつ高品質な薄膜とする上で重要である。

【0022】水素ガスの導入量はチタン化合物の蒸気量に対して0~300倍の容量の範囲が好ましく、特に50~100倍の範囲が好ましい。水素ガスの供給を行わなくても酸化チタン薄膜の製造は可能であるが、水素ガスの供給量が低いと、堆積速度は増大する反面、炭素含量の増大や硬度の低下を招くので、品質上30倍以上とすることが望ましい。また、水素の供給量が多すぎると水素の添加効果が発揮されないことに加えて、プラズマ炎が不安定となるので300倍以下とすることがよい。

【0023】なお、本発明においては、上述したように、キャリアガスを用いることができる。キャリアガスはチタン化合物の供給の目的に用いられるものであり、メインガスであるヘリウム、アルゴンや反応ガスで

ある水素ガスの他に窒素などの不活性ガスを用いることも可能である。

【0024】キャリアガスの通気量はチタン化合物の蒸気圧によって異なるので、範囲の限定ができないが、チタン化合物ガス供給に必要な最低の量でよい。

【0025】本発明に従って酸化チタン薄膜が堆積、形成される基体の種類は特に制限されず、例えば単結晶シリコン、アルミニウム、ステンレス鋼などの金属基体、窒化ケイ素、アルミナ、窒化ホウ素などのセラミックス基体、黒鉛などの炭素質基体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、フェノール樹脂、ポリウレタンなどの有機樹脂が挙げられる。

【0026】この場合、プラズマ処理中の基体の温度は約200℃まで上昇するので、大気中200℃以上の温度で安定な基体はそのまま使用することが可能である。また、大気中200℃の温度で融解や分解、更には酸化燃焼してしまう基体、例えばポリエチレンやポリプロピレンなどの有機物基体は冷却を施しながら処理することが必要とされる。

【0027】

【発明の効果】本発明による大気圧グロー放電ビームプラズマを用いた酸化チタン薄膜の製造方法は、大気中で基体上に堆積することが可能であるため、大規模な装置や複雑な周辺機器を必要とせず、堆積速度も大きいので極めて高い生産性をもつという優れた特徴を有し、基体の連続処理も可能である。また、比較的低温で堆積が可能であるため、種々広範な基体を選択することもでき、基体の耐摩耗性、耐衝撃性、耐食性、耐熱性などの付与、あるいは装飾や殺菌用途などにも用いることができる。特に、本発明による酸化チタン薄膜は高純度チタン化合物を用いることにより、均質かつ高純度で、しかもピンホールやクラックの発生や気孔の残留などがない高品質な薄膜を製造でき、基体にダメージを与えることのない製造方法であり、高品質を要求される電子材料用途等にも有効である。

【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0029】【実施例1】図1に示す装置を使用し、S1単結晶基板上に酸化チタン薄膜を形成した。まず、アノード1及びカソード2をそれぞれ備えたプラズマ発生装置3にアルゴンガス（メインガス）をアルゴンガスボンベ4から通気させながら高周波発振器（13.56MHz）5の電源に通電して105Wに調整し、プラズマを発生させた。なお、図中6は絶縁物、7はスパーサである。

【0030】次いで、ここにHeガスボンベ8から10sccmのHeガスをテトライソプロポキシチタン9の

5

タンまたはテトラエトキシチタンの蒸気を通気すると共に、水素ガスボンベ11から5 s c c mの水素ガスを通気した。この場合、テトライソプロポキシチタン蒸気の通気量は、蒸気圧から算出した結果、0. 05 s c c mであった。

【0031】プラズマ発生装置3の先端から2mmの距離にシリコン単結晶基板12を置き、一分間保持して該基板12上に酸化チタン薄膜を堆積させた。堆積された酸化チタン薄膜は密着性がよく、容易に剥すことはできなかった。

【0032】この酸化チタン薄膜の電子顕微鏡写真（倍率60, 000倍）による観察の結果を図2に示すが、この結果より酸化チタン薄膜は均質かつ緻密なものであることが確認された。

【0033】酸化チタン薄膜の厚さは、表面粗さ計（D e k t a k 3030）で測定したところ、0. 9  $\mu$ mの厚さに堆積されており、堆積速度は150  $\text{\AA}/\text{s e c}$ であった。

【0034】ここに得られた酸化チタン薄膜のラマンスペクトルを図3に示す。アナターゼ相の酸化チタンのラマンスペクトルはこれと良い一致を示している。

【0035】X線光電子分光法によりチタンと酸素の比、並びに炭素の含有量を測定したところ、チタン/酸素の比は1. 9で、ほぼ $\text{TiO}_2$ と同等であり、炭素の含有量も0. 98%と低い値を示した。

【0036】更に、堆積された膜は高屈折率（2. 5）をもつ。

【0037】Tetraethoxytitanate  $[\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ を用いて作製した膜は基板温度400℃以上で水素添加によってアナターゼ系よりルチル系膜に構造変化する。（膜はAmorphous）

【0038】耐電圧は漏れ電流  $j = 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$  の

6

時アナターゼ系膜は6.  $5 \times 10^5 \text{ V}/\text{cm}$ 、水素添加によるルチル系膜は1.  $0 \times 10^6 \text{ V}/\text{cm}$ であった。

【0039】アナターゼ系膜の誘電率は13. 6で、水素添加によるルチル系膜はかなり高い誘電率48. 3をもつ膜であった。

【0040】 $\text{TiO}_2$ 膜の紫外線吸収特徴よりバイオ関係の応用も期待される（光殺菌効果）。

【0041】【実施例2】50  $\mu$ mのポリプロピレンを密着させたアルミニウム製の容器に氷水を張り、実施例1と同様に10秒間酸化チタン薄膜を堆積させた。酸化チタン薄膜は柔軟性を損なうことなく、密着性も良好であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 大気圧グロー放電ビームプラズマ発生用装置に一例を示す概略図である。

【図2】 シリコン単結晶基板上に堆積された酸化チタン薄膜の電子顕微鏡写真である。

【図3】 シリコン単結晶基板上に堆積された酸化チタン薄膜の堆積温度変化によるラマンスペクトルの変化を表わしたグラフである。原料 {Tetraethoxytitanate  $[\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ }

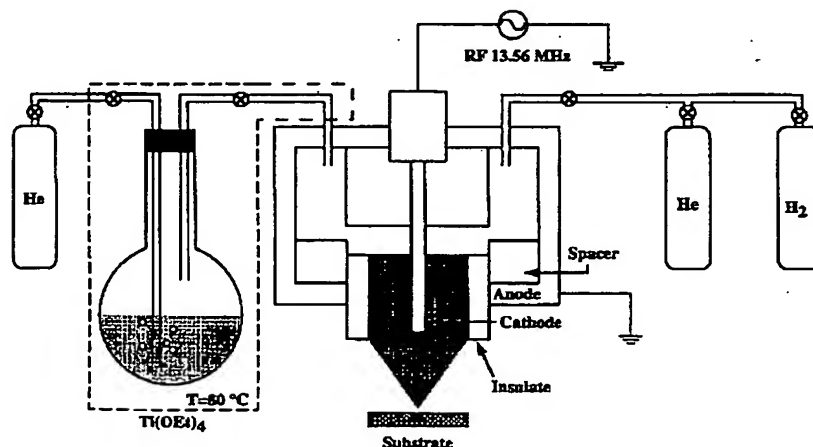
【図4】 シリコン単結晶基板上に堆積された酸化チタン薄膜の水素添加によるラマンスペクトルの変化を表わしたグラフである。原料 {Tetraethoxytitanate  $[\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_4]$  基板温度550℃}

【図5】 堆積温度変化による1分当りの酸化チタン薄膜の堆積量を表したグラフである。

【図6】 耐電圧特性の水素添加効果を示したグラフである。

【図7】 誘電特性の水素添加効果を示したグラフである。

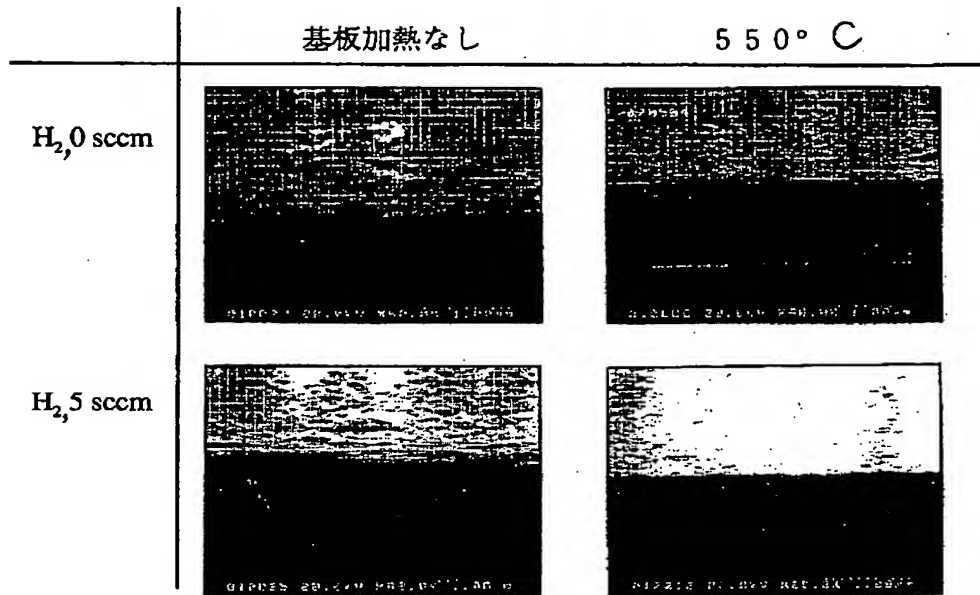
【図1】



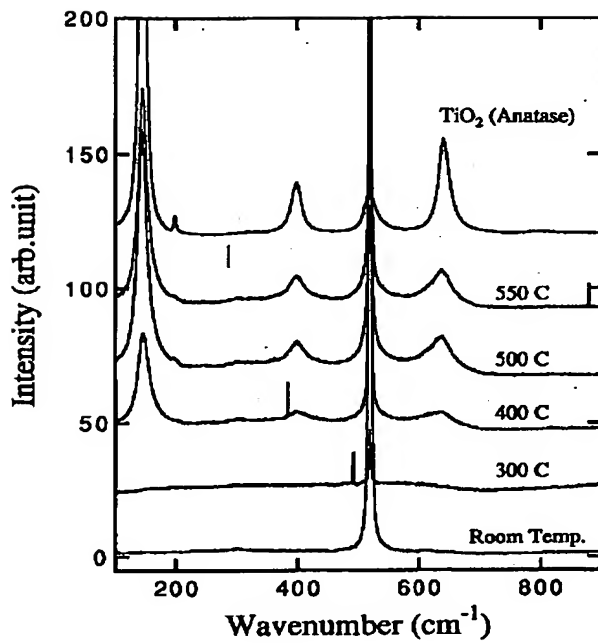
(5)

特開平8-253322

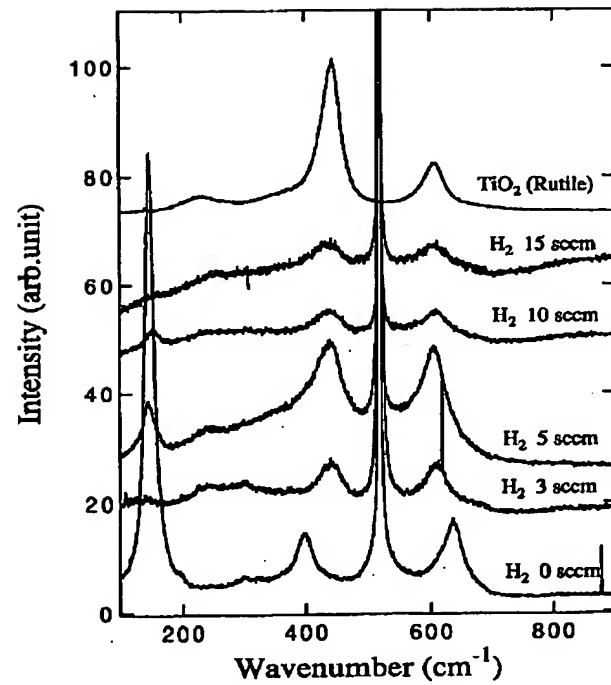
【図2】



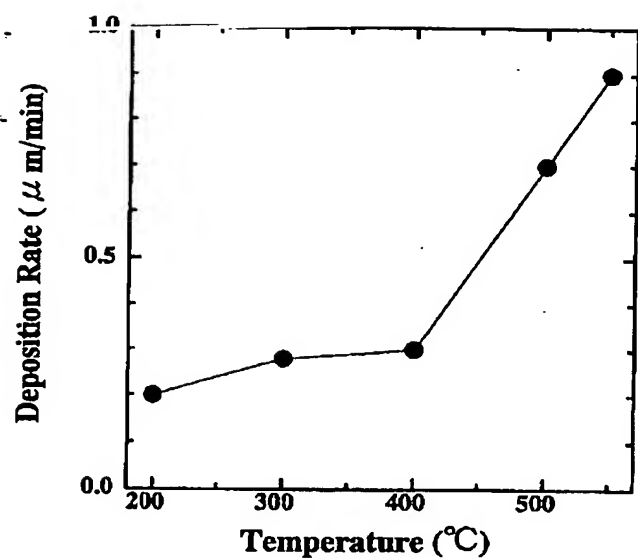
【図3】



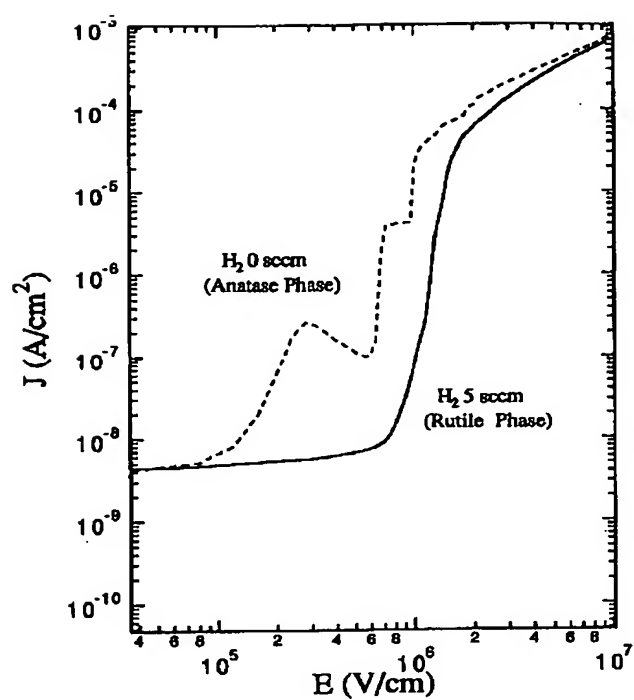
【図4】



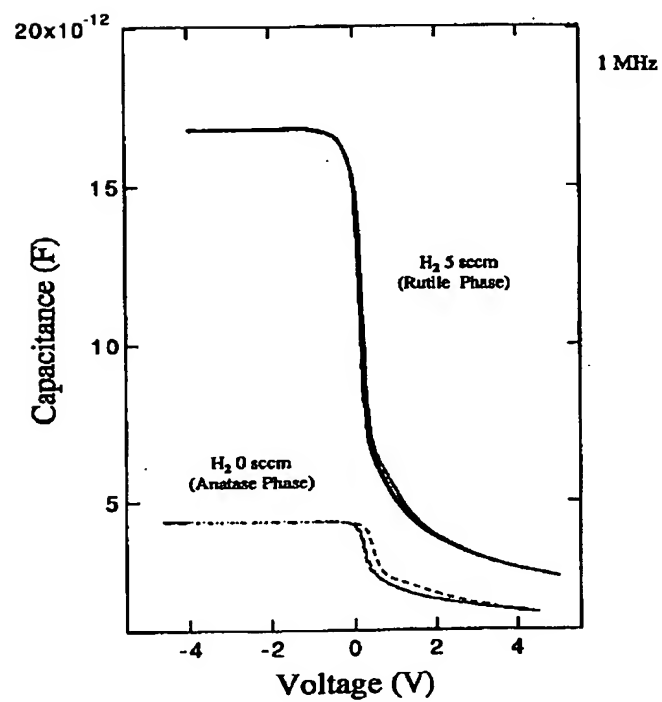
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/316

H 0 1 L 21/316

X

// C 0 7 F 7/28

C 0 7 F 7/28

B